



TITLE:

A5 ガラス転移現象(配位相転移の研究,基研研究会報告)

AUTHOR(S):

樋渡, 保秋

CITATION:

樋渡, 保秋. A5 ガラス転移現象(配位相転移の研究,基研研究会報告). 物性研究 1976, 26(2): B23-B39

ISSUE DATE:

1976-05-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/89165>

RIGHT:

4) N. H. Nachtrieb, Adv. in Phys. 16 (1967) 309

5) 比熱の実験データは,

Zeller and Pohl, Phys. Rev. B4 (1971) 2029

に集められている。

A 5

ガラス転移現象

金沢大・理 樋 渡 保 秋

§ 1. 序

液体を過冷したとき、比容積 v を温度 T の関数としてあらわすと、およそ図 1 の如くなる。勾配（熱膨脹率）は T_g のあたりで急に減少し、又比熱等にも異常現象が見い出される。この T_g はガラス転移温度と呼ばれ $T = T_g$ で粘性はおよそ 10^{14} poise 程度になり、したがって $T \leq T_g$ （ガラス状態）では固体的である。一方 X-線等によるガラス状態の構造解析からこの固体は結晶の様な粒子配列に長距離秩序をもたないとされている。ガラス状態は絶対安定状態では勿論ない。何故なら $T \leq T_m$ （融点）で最も安定な状態は結晶相であるからである。 $T_g \leq T \leq T_m$ の状態を過冷却状態と呼んでいるが、過冷却状態とガラス状態との本質的な違いは前者は準安定状態であるのに対し、後者は内部非平衡状態であるとするのが定説のようである。もしそうだとするとガラス転移というものは平衡統計力学で扱う相転移とは異質なものとなろうが、「内部非平衡状態」説が厳密に証明された訳では勿論ない。ガラス状態が非平衡状態だとすると、内部物理量の測定値は系の履歴によって異なることもあるし、その為、再現性が良くないと考えられる。事実そのように思われる実験データが多くある。

ガラス状態に関するこれまでの研究は、大別して (I) ガラス状態そのものの性質に関するもの、例えば、(a) ガラス状態の原子（分子）の構造（分子配列）に関する研究、(b) 低温での比熱、熱伝導の異常性に関する研究等¹⁷⁾ と (II) ガラス転移に関するものに分けられる。(I) に関する研究は多く、内容も豊富であり色々と物理的に興味ある事もあるが、手頃な Review がいくつかあるのでそちらに譲る事にして、^{1~4)}ここでは、特に (II) に焦点をあて概括する事にする。

§ 2. どのような物質がガラス化するか？

実験室でガラス（ここで云うガラスとは物質名としてのガラスではなく（いわゆる普通のガラス）、序にのべた状態としてのそれを云う。以下この報告では特に断わらない限りその意味で用いる事にする）を作る方法にはいく通りかあるが、要は液体（又は気体）を急に低温又は密度の高い状態にする目的では一致している。この場合その速さを早くしないとガラス化出来ない物質もあるし、比較的容易にガラス化出来る物質もある。今その難易はともかくとして、これまでにガラス化されてきた物質のタイプをまとめてみると表 1 の如くなる。

表 1. ガラス化された物質の分類

Bond type	Examples
Covalent	Oxides (SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , GeO_2 , etc.), Organic polymers
Ionic	Halides (BeF_2 , AlF_3 , ZnCl_2), Nitrates (KNO_3 - $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$), Carbonates (K_2CO_3 - MgCO_3), Sulfates (KHSO_4)
Hydrated ionic	Aqueous solution of salts
Molecular	Organic liquids (toluene, alcohol, etc.)
Metallic	Splat-cooled alloys (Au_4Si , Pd_4Si , etc.)

これで見るとほとんど全ての種類（Bond type）の物質がガラス化されている事が分る。しかし勿論表 1. にあげた Bond type の全ての物質がガラス化されたという事ではない。例えば、後程のべるようにアルゴン等最も簡単な物質は今までにガラス化する事に成功していない。

ガラス転移温度 T_g を測定する方法は図 1 に示したように熱膨脹係数が急に変る温度を測定するやり方や、その他比熱、粘性係数の測定からきめる方法等がある。実験結果によると T_g の値は物質によって低温から高温までまばらであるが、経験則として知られている事として、 T_g を T_m （融解温度）で割った値は物質にはほとんどよらないでほぼ $T_g/T_m = 2/3$ が成り立つという事がある。¹⁵⁾ 特に共有結合系の物質や高分子有機物質 (Symmetrical polymer を除いて) 等ガラス化し易い物質群ではこの経験則がよく

成り立つように思われる。他方ガラス化があまり容易でない低分子物質(表2)や¹⁶⁾ unconventional methods (例えば、気体を低温の下地に蒸着して膜を作る方法)によって作られた無定形固体(表3)¹⁵⁾では T_g/T_m の値は $2/3$ よりも幾分小さくて $\lesssim 0.5$ 位である。

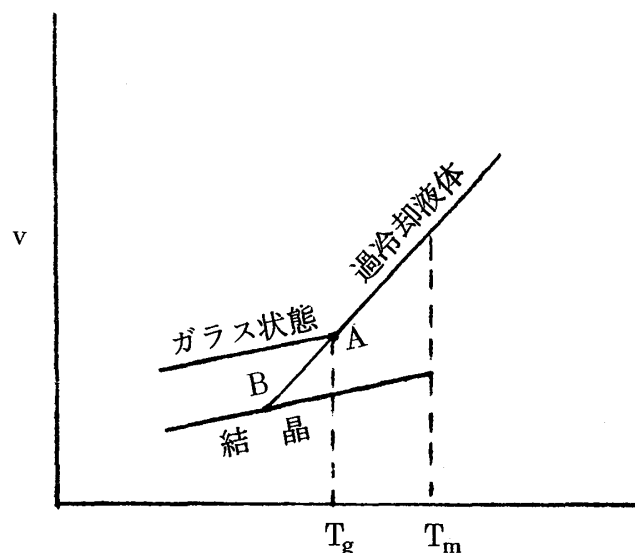


図 1

§ 3. ガラス転移の理論的考察

ガラス転移を理論的に取り扱う方法は、大別すれば (I) 系全体は heterogeneous であるとするやり方と、(II) homogeneous であるとするやり方に分れる。

(I) homogeneous theory

Kauzmann (1948)⁹⁾ は微結晶モデルを用いて $T_g/T_m = 2/3$ を理論的に導いた最初の人である(少くとも著者の知る限りでは)。このモデル考察がガラス転移現象の本質をどれ位正しくあらわし得ているのか疑問であるが、用いられているモデルが簡

表 2. 低分子物質のガラス転移温度

物質名	T_g (K)	T_m (K)	T_g/T_m
水	135	273	0.50
クロロホルム	79	209.5	0.38
四塩化炭素	60	250	0.24
メチルアルコール	103	175	0.59
エテルアルコール	90~96	161	0.58
イソペンタン	65	113	0.58

表 3. unconven methods 法によるガラス化転移温度

物 質 名	T_g (K)	T_m (K)	T_g/T_m
$Au_{0.77} Ge_{0.136} Si_{0.094}$	295	625	0.47
Al_2O_3	1170	2320	0.50
MgF_2	570	1440	0.40
Ge	695	1230	0.56
Fe_3O_4 (95%) - B_2O_3 (5%)	790	2150(?)	0.37
SnO_2	670	1660	0.40
ZnO	360	2245	0.16
$TlBr$	110	750	0.15
TlI	140	710	0.20

単であり、歴史的な意味あいもあるので、以下に要約する。いま系（過冷液体）は一辺 a （長さの単位として結晶の単位胞のそれをとる）の立方体の集合であるとする。単位胞当りの粒子の数を n ，全粒子数を N とすれば，微結晶の数は $N/(na^3)$ となる。各微結晶の互に向かい合っている面の間に単位面積当り σ の表面張力が働くと考えて bulk 結晶相から計ったエネルギー差は $E = \frac{3N\sigma}{na}$ となる。一方微結晶の mixing エントロピーは向かい合っている微結晶の面の matching の可能な状態数であるとするれば

$$S = k \log [J a^m] \frac{N}{na^3} \quad (J \approx 1, m \approx 2)$$

となる。従って結晶状態からの自由エネルギー増分は

$$\begin{aligned} \Delta F &= \frac{3N\sigma}{na} - \frac{NkT}{na^3} \log J a^m \\ &= \alpha \left[\beta / mb - \frac{\log b}{b^3} \right], \quad \alpha = mNJ^{3/m} kT/n, \\ \beta &= 3\sigma/J^{2/m} kT, \quad b = J^{1/m} a \approx a \end{aligned}$$

で与えられる。 $\Delta F/\alpha$ を b （微結晶の一辺の大きさ）の関数として図示すると、およ

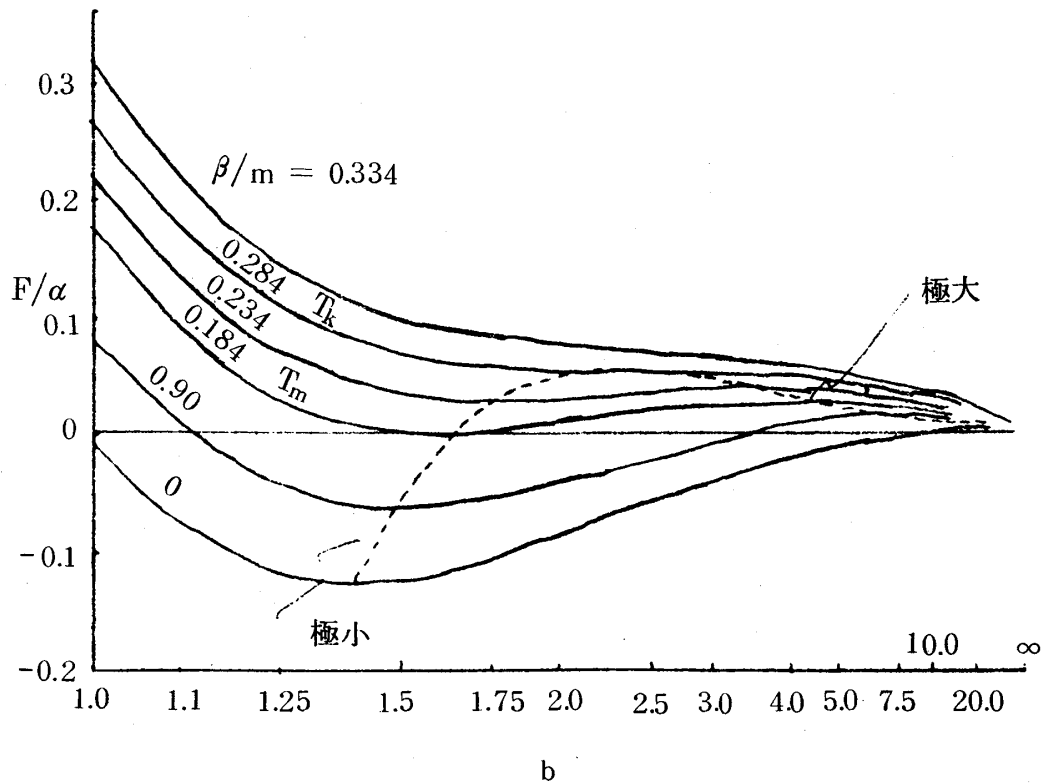


図 2

そ図2の如くなる。 $\beta/m < 0.284$ では自由エネルギー曲線は極小値と極大値をもつので、安定な微結晶の大きさ b が存在し、大きな b になるには障壁（極大）を乗り越えねばならない。一方 $\beta/m \geq 0.284$ では極値は存在せず自由エネルギーは $b \rightarrow \infty$ （結晶）で最小となる。Kauzmann はこの温度を Supercritical temperature T_k と名づけ、ガラス転移温度 T_g に近い値と考えた。 $T_k \simeq T_g$ とすると、 $\beta_m/\beta_k \simeq T_g/T_m \simeq \frac{2}{3}$ となるからである。上の議論からしてこの T_k なる温度は安定な微結晶の存在出来る温度の下限を与えている（図1のB点）。従って実際はそれよりも少し高い温度でガラスに転移する（図1のA点）。このモデルは詳細にみればいろいろ問題点もあるかと思うがモデルが簡単であり、 $T_g/T_m \simeq \frac{2}{3}$ なる結果を与える事に一応成功している点で興味がある。

この他にも homogeneous system の立場から統計力学的手法を用いてガラス転移の問題を理論的に取り扱った仕事として、Gibbs と Dimarzio らのそれがある。詳細は文献^{10~11)}に譲る事にするが、高分子鎖の Fox-Flory¹²⁾ の理論を用いて配置エントロピ

一を求めた。その結果によると、配置エントロピーはある温度 (T_2) で零になる。

Gibbs らは現実物質の T_g と比較したところ $T_g/T_2 \simeq 1.30$ となるようである。この T_2 も、モデルこそ異っているが、先の Kauzmann の T_k とよく似たように、図1のB点に相当したもののように考えられる。

以上ガラス転移に関する2つの homogeneous theory に共通していえる事は、転移温度は実験で観測される T_g よりかなり低い温度 ($T_k, T_2 < T_g$) である。このことは次のように解釈されよう。過冷却液体の粘性 η は温度の低下と共に指数関数的に増大するが、 T_g の近傍ではおよそ 10^{14} poise 程度になり、従って系が平衡に近づく緩和時間が非常に長くなって測定にかけられる時間尺度の方が短くなる。従って系は非平衡状態と考えられるので、上で紹介したような平衡統計力学を用いて T_g を求める事は正しくない。図1のA点→B点の間の状態は現実には存在しない(非常にゆっくり冷却し、無限に長い測定時間を費やすれば実現し得るのかも知れない。勿論その間に結晶化が先におこらないと仮定しての話である)。

(II) heterogeneous theory

ガラス転移を取り扱うもう一つの立場 (heterogeneous) の内で、以下で nucleation theory についてのべよう。

過冷却された液体中に fluctuation として小さな結晶核があらわれると考え、その確率頻度を求める。液体と結晶核の界面は図3(i)の曲線のように密度は連続的に変化しているとするのが正しいやり方であるが、大雑把に(ii)の曲線のようにとる事が多い。前者を non-classical nucleation theory と呼び、後者を classical nucleation theory と呼ぶこともある。¹⁾

classical nucleation theory の Review は最近いろいろな人達によって行われているので、^{5~8)} 詳細はそれらを参照して頂く事にして、ここではごく簡単に要約するにとどめる。

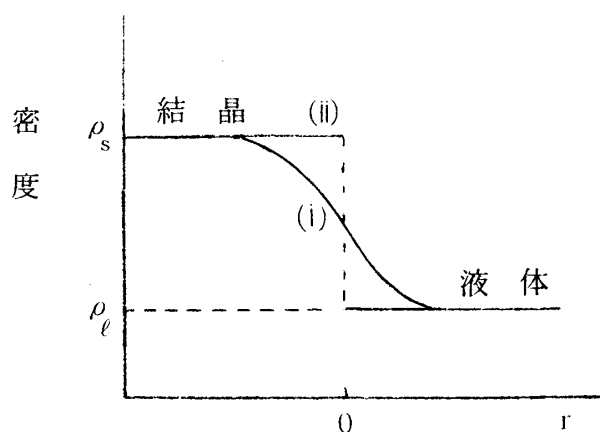
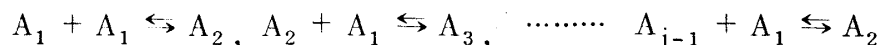


図 3

A_1, A_2, \dots, A_i を単一分子, 二分子から成る核 (クラスター), …… i -分子から成る核 (クラスター) としよう。単一分子 A_1 から, i -分子のクラスター A_i に成長する過程を次のように仮定する。



いま A_{i-1} から A_i に成長する rate を D_{i-1}^+ , 逆に A_i から A_{i-1} になる rate を D_i^- と記せば A_i の濃度 C_i に対する方程式 (rate equation) は

$$\frac{dC_i}{dt} = (D_{i-1}^+ C_{i-1} + D_{i+1}^- C_{i+1}) - (D_i^+ C_i + D_i^- C_i)$$

となる。

いま上記の連鎖方程式に伴う分子の flux として $J_i = D_i^+ C_i - D_{i+1}^- C_{i+1}$ を定義すると, 上の方程式は $\frac{dC_i}{dt} = J_{i-1} - J_i$ とかける。平衡状態 ($t \rightarrow \infty$) での i -分子のクラスターの濃度を n_i とすれば, $D_i^+ n_i = D_{i+1}^- n_{i+1}$ が成り立つから, これより D_{i+1}^- を求め, 更に i に関して連続近似を用いるとき上の rate eq. は

$$J_i = -D_i^+ n_i \frac{\partial}{\partial i} \left(\frac{C_i}{n_i} \right),$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{\partial J_i}{\partial i} = \frac{\partial}{\partial i} \left\{ D_i^+ n_i \frac{\partial}{\partial i} \left(\frac{C_i}{n_i} \right) \right\}$$

とかける。いま初期条件として,

$$C_i(t=0) = 0 \quad i > 1; \quad \frac{C_i(t)}{n_i} = 1 \quad t \geq 0, \quad i = 1;$$

$$\frac{C_i(t)}{n_i} = 0 \quad t \geq 0 \quad i = M$$

をとる。最後の条件は M -分子以上のクラスターは系から取り出してしまう事に相当す

る。 n_i は $n_i = n_1 \exp \left(-\frac{\Delta G_i}{RT} \right)$ によって与えられる。尚 ΔG_i は i -分子の核を作るのに要する Gibbs 自由エネルギーで, いま簡単の為核は半径 r の球であるとすれば,

$$\Delta G_i = -\frac{Ln}{T_m} (T_m - T) + 4\pi r^2 \sigma, \quad n = \frac{1}{v} \frac{4\pi}{3} r^3$$

(v : 核 1 モル当りの体積, L : 融解のモル潜熱, n : 核の中にある分子のモル数, σ : 表面張力)

となる事はよく知られている公式である。 ΔG_i を r (又は i) の関数として図示すると図 4 のようになり $r < r^*$ (又は $i < i^*$) なる結晶核は成長するのに障壁を越えねばならないが, ひとたび $r > r^*$ (又は $i > i^*$) なる大きさの核に成長すれば, 以後障壁なしにどんどん成長するであろう。従って結晶核の生成速度はこの障壁の大きさ ΔG^* に密接に関連していると考えられる。

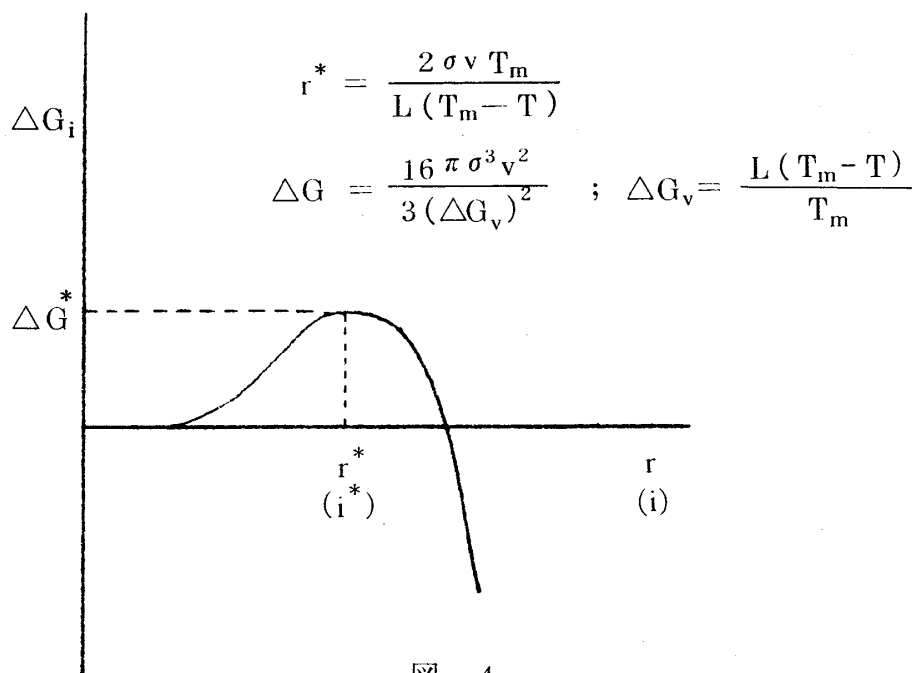


図 4

事実上の rate eq. を上記の初期条件のもとに定常解 ($J_i = \text{const.} = J_0$) を得ることが出来て, 核生成速度 (単位時間単位体積当り) J_0 は

$$J_0 = n_1 D^{+*} Z \exp(-\Delta G^*/kT)$$

で与えられる。尚上の結果は $i = i^*$ の近似で $\Delta G_i = \Delta G^* - \frac{\lambda}{2} (i - i^*)^2$ と近似し,

$Z = \left(\frac{\lambda}{2\pi kT}\right)^{1/2}$, $D^{+*} = D_i^+ \big|_{i=i^*}$ である。) Turnbull, Fisher¹⁴⁾ は絶対反応速度論を用いて, J_0 は粘性係数 η を用いて,

$$J_0 = \frac{k}{\eta} \exp \left[-\Delta G^{\ddagger} / RT \right]; \quad (k: \text{定数})$$

で与えられる事を示した。上式は次のようにかける。

$$J_0 = \frac{k_0}{\eta} \exp \left[-\frac{b\alpha^3\beta}{T_r(\Delta T_r)^2} \right]; \quad \alpha = \frac{(N_A v^2)^{1/3} \sigma}{L},$$

$$\beta = \frac{L}{RT_m} = \frac{\Delta S_m}{R}, \quad b = \frac{16\pi}{3}, \quad T_r = \frac{T}{T_m}$$

簡単の為 η を定数として考えると, J_0 は T_r ($0 < T_r < 1$) の減少と共に増大し, $T_r = \frac{1}{3}$ で最大となり以後再び減少する。 J_0 が最大となる領域で核生成速度が一番大きいから, ここを素早く通過 (急冷) し J_0 が小さくなる温度 (T_r) にまで過冷することが出来れば結晶化せずにガラス状態になり得る。従って J_0 の最大値が小さい程ガラス化し易いという事になるが, その為には $\alpha^3\beta$ が大きい程良い。一方 η の温度依存性も無視する事が出来ない。これについては次節で考察する。

§ 4. ガラス化しやすい物質としにくい物質

——ガラス化の条件——

表 4 はガラス物質の最大結晶化速度, 融点での粘性係数の値等をまとめたものである。³⁾ 最大結晶化速度 v_M というのは図 5 の S_iO_2 の例に示したように, 一般に結晶化速度 v は過冷却を増してゆくに従って大きくなるのが, ある温度で最大になった後再び減少していく。この最大の速度を最大結晶化速度という。そこでは $v_M = 10^{-4}$ cm/sec の物質ではその温度で小さな結晶核が 100 Å 位の大きさの結晶核に成長するのに要する時間は 10^{-2} 秒である。従って 100 Å 程度の結晶粒を作らないようにするには図 5 で示した曲線の v_M 附近の温度領域 (~ 100 K) を 10^{-2} 秒より早く通り過ぎなければならない。冷却速度に直すと $10^2 / 10^{-2} = 10^4$ K/sec 以上が必要である。この値は v_M が小さければ小さい程小さくなるので, 例えば $v_M \cong 10^{-7}$ cm/sec の S_iO_2 では, 冷却速度

表 4. ガラス物質の結晶化最大速度，粘性係数の値

物 質 名	$T_m(^{\circ}\text{C})$	最大結晶化速度 $v_M(\text{cm/sec})$	最大速度の温度 ($^{\circ}\text{C}$)	融点での $\log \eta$ (poise)
SiO_2	1734	2.2×10^{-7}	1674	7.36
GeO_2	1116	4.2×10^{-6}	1020	5.5
P_2O_5	580	1.5×10^{-7}	561	6.7
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	878	1.5×10^{-4}	762	3.8
$\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	1040	3.6×10^{-4}	930	
B_2O_3	910	4.3×10^{-3}	849	1.7
$\text{PbO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_5$	774	1.9×10^{-4}	705	1.0
1,2-Diphenyl- benzene	55.5	2.5×10^{-3}	38	-0.46
1,3,5-Tri- α - naphthyl-benzene	197	9.3×10^{-5}	175	-0.34
Glycerol	18.3	1.8×10^{-4}	48	1.0
Salol	43	6.4×10^{-3}	20	
Polyethylene- adipate	55	9.5×10^{-6}	26	
Toluene	-95	> 0.5		
Ethyl ether	-116	> 0.13		
Methyl alcohol	-98	> 0.09		

はおよそ 10K/sec 程度でよい。このようにガラス化し易い条件の 1 つは v_M が小さい事である。 v は η と、

$$v = \frac{L(T_m - T)}{3\pi a^2 \eta T_m} \quad (a; \text{格子定数})$$

なる関係で結ばれているとすれば v が小さい事は η が大きい事に相応する。このことは表 4 に見る如くよく相応している。

一方表 4 にあげた中で、 $v_M \geq 10^{-4}$ ， $\eta \lesssim 10$ なる物質があるが、これは上のような結晶化速度の観点からではガラス化の事実は説明が付きにくい。この場合にはそもそも

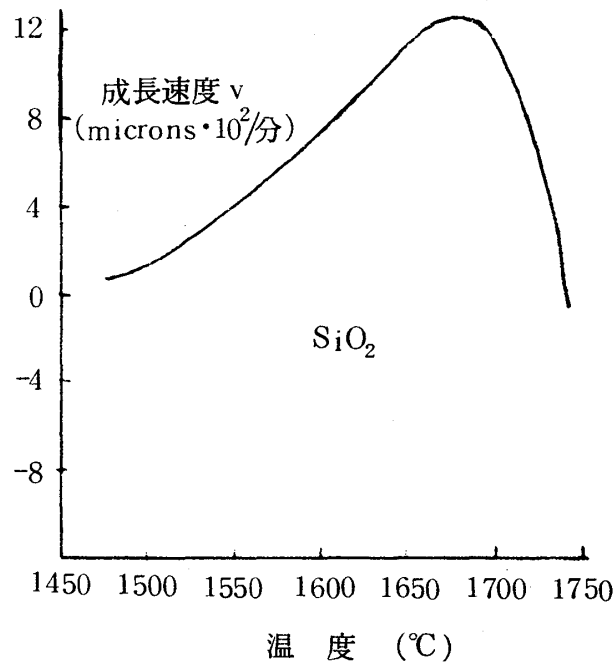


図 5

結晶核が出来る条件を調べる必要がある。以下にそれをのべる。

前節で homogeneous nucleation rate J_0 の表式を与えたが、 η の温度依存性としてよく用いられる $\eta = A \exp \left[\frac{B}{T - T_0} \right] = A \exp \left[\frac{B'}{T_r - T_{r0}} \right]$ ($B' = B/T_m$, $T_r = T/T_m$, $T_{r0} = T_0/T_m$) をとると,^{11), 13), 18)}

$$J_0 = \frac{k_0}{A} \exp \left[\frac{B'}{T_r - T_{r0}} \right] \exp \left[- \frac{b \alpha^3 \beta}{T_r (\Delta T_r)^2} \right]$$

となる。単純分子性液体 (simple molecular liquids) では $k_0 = 10^{30}$ dyn cm, $A = 10^{-3.3}$ (poise) $B' = 3.34$, $\alpha \beta^{1/2} = 0.5$ とするのが良いとされている。¹⁸⁾ これらの値を代入し、 T_{r0} をパラメーターとして J_0 を T_r の関数としてあらわすと図6の如くなる。この図から T_{r0} が大きい程 J_0 の最大値は小さくなると共に山は鋭くなりその位置 (T_r) は左側に移動する。この事からガラス化し易いもう1つの条件は T_{r0} が大きい事である。勿論この他に $\alpha \beta^{1/3}$ が大きいことや、他のパラメーター (k_0 , A , B' 等) についての条件もあげる事が出来よう。

さて過冷液体を急冷し、結晶化せずにガラス化出来る条件としてその冷却過程の間に生ずる結晶核の数 n が $n \lesssim 1$ であるとしよう。¹⁸⁾ これは図6に見られるように核生成頻度 J_0 は適当な温度領域で大きくなるが、更に低い温度領域では再び小さくなるので、そのような温度領域（例えば $J_0 < 10^{-6}$ ）に到達するまでに結晶核が1つも出現しなければ（ $n \lesssim 1$ ）以後に結晶核が新たに生成する確率は非常に小さく、事実上無視してもさしつかえないからである。逆に $n > 1$ ならばその結晶核を種として結晶成長が行われる。

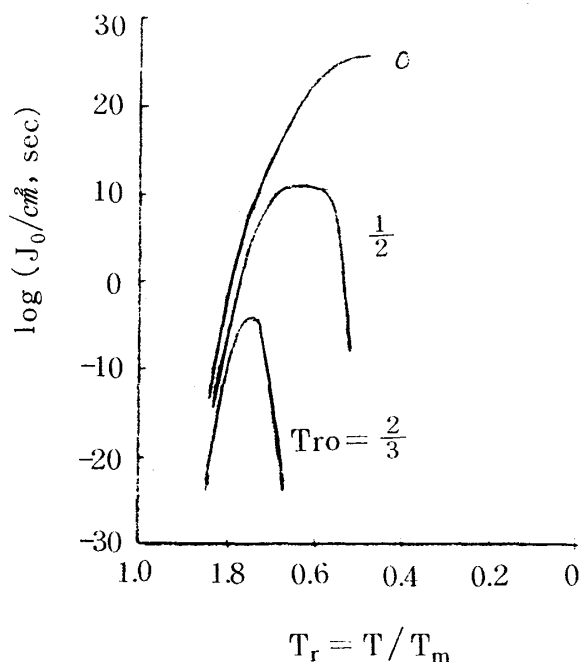


図 6

$$n = \int J_0 V_l dt \simeq J_0^{(M)} V_l \Delta t$$

($J_0^{(M)}$: J_0 の最大値, V_l : 過冷液体の体積)

を冷却速度 $\dot{T} = \frac{\Delta T}{\Delta t}$ を用いて書き直せば,

$$n = V_l J_0^{(M)} \frac{\Delta T}{\dot{T}}$$

となる。従って $n \lesssim 1$ の条件は $\dot{T} \gtrsim V_l J_0 \Delta T$ となる。図6を参照してこの条件から（ $V_l = 1 \text{ cm}^3$, $\Delta T \simeq 100 \text{ K}$ として）

$$\left\{ \begin{array}{lll} T_{ro} = \frac{2}{3} \text{ のとき} & J_0^{(M)} \simeq 10^{-4} & \therefore \dot{T} \gtrsim 10^{-2} \text{ K/sec} \\ T_{ro} = \frac{1}{2} \text{ のとき} & J_0^{(M)} \simeq 10^{10} & \therefore \dot{T} \gtrsim 10^{12} \text{ K/sec} \\ T_{ro} = 0 \text{ のとき} & J_0^{(M)} \simeq 10^{20} & \therefore \dot{T} \gtrsim 10^{22} \text{ K/sec} \end{array} \right.$$

を得る。後者2つの場合冷却速度が非常に大きく、実験技術からいって難しいものと思われる。上の値は $V_l = 1 \text{ cm}^3$ ととったので、例えば $T_{ro} = \frac{1}{2}$ のときでも $V_l \lesssim 10^{-7} \text{ cm}^3$ (つまり半径 $60 \mu\text{m}$ 以下) の droplet にすれば $\dot{T} \gtrsim 10^5 \text{ K/sec}$ で、この程度の冷却速度であれば実験的に可能である。表2及び表4にあげた低分子物質がガラス化されているのはこのような事情 (T_{ro} が大きい) によるものと解釈される。粘性係数がこのような温度領域まで精度よく実験されている訳でもないが、実験データは一応この傾向を示しているように思われる。

アルゴン等の単元素物質もガラス化し得るのかどうかは興味ある問題である。^{16), 18)} 現在までのところ実験で得られた例はない。上の議論から推定するならば、原理的な困難性はないと考えられる。単元素物質の過冷温度領域での η の実験データはほとんどなく T_{ro} がどの程度の値なのか正しくは分らないが、一応 $T_{ro} = \frac{1}{2} \sim \frac{2}{3}$ と期待するのが自然であると思われる (相応状態の原理が成り立つと仮定)。もしそうならば、アルゴンのガラス化がそれ程困難なく得られて良さそうなものである。しかしながら結晶が fcc 構造をもつこれらの物質はガラスを作る有効な実験手段である蒸気吸着法 (冷却した下地に蒸気を吹きつけて薄い膜を作る方法) の方法で薄膜を作る事が困難であるとされている。今後の実験技術の向上により、あるいはアルゴンのガラスが得られるかも知れない。

私達は計算機実験 (Molecular Dynamics) によりアルゴンの原子集合のモデルがガラス状態になり得るかどうかを調べてきた。²⁰⁾ これに関する詳しい報告は他の機会に譲るとして、ここでは現在までに得られた結果の要点だけをのべるにとどめる。原子間相互作用として $\phi(r) = \epsilon \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12}$ (soft-core モデル) をとる。この系は scaling の性質があり状態をあらわす変数は1つですむという簡単さがある。そのパラメーターとして

$\rho^* = \rho \sigma^3 \left(\frac{\epsilon}{kT}\right)^{1/4}$ ($\rho = \frac{N}{V}$ = 数密度) をとる。計算機実験は上記相互作用をもつ粒子集合 ($N = 32, 108, 500$) に対してニュートンの運動方程式を周期境界条件を用いて解く事によって得られる。

この系の凝固点は $\rho_f^* = 1.15$ であるが、我々の計算機実験の結果によると $\rho^* \lesssim 1.35$ の状態は安定であり、粒子数依存性もほとんどない。これに対して、 $\rho^* \gtrsim 1.35$ の状態は粒子数依存性が大きく、 $N = 32$ のときに得られた状態方程式 (PV/NkT vs. ρ^* ;

P: 圧力) は $\rho^* \leq 1.35$ のそれを延長したなめらかな曲線になるが、 $N=108, 500$ の結果は計算時間と共にその曲線からずれ結晶の曲線の方に近づく。これは $\rho^* \geq 1.35$ の状態が非平衡状態である事を意味している。この他 $\rho^* = 1.35$ の温度 T は圧力一定下の条件で $T/T_m \simeq 2/3$ をみたしている事、及び $\rho^* \geq 1.35$ 拡散係数が急激に低下すること等から $\rho^* \geq 1.35$ は一応 Soft-Core モデルのガラス転移点と考えられるべき性格のものであろう。しかしながら $\rho^* \geq 1.35$ の状態の緩和時間は普通のガラス状態の緩和時間 (～時, ～日, ～年のオーダー) に比して極端に短い ($\sim 10^{-11}$ 秒)。

計算機実験で過冷液体 ($\rho^* > \rho_f^*$) は既に得られた凝固点近くの液体状態の結果を用いて次の2通りの方法で行った。(i) ある時刻の粒子配置をそのまま用い、各粒子の速度を全て零にする (急冷法)。(ii) 粒子の速度はそのままにして、粒子配置を幾何学的に一樣に縮める (圧縮法)。場合によっては (i) と (ii) を両方行う事もある。この (i) (ii) の方法により得られたものを初期状態として運動方程式 (差分方程式) を系が平衡状態に近づくまで繰り返して解く。より大きな ρ^* の状態はこれをもとにして上の (i) 又は (ii) の方法を繰り返し行う。このような方法は、急冷・圧縮の速さが分子レベルで行われるので、実験室で行われる場合の急冷速度の技術的限界をはるかに超えている。アルゴン等の物質は最もガラス状態になりにくい物質と考えられている。従って我々の Soft-Core モデルの計算機実験は最もガラス化しにくいと考えられる理想物質を最もガラス化し易い条件下で行ったといえよう。

先にのべた nucleation theory を Soft-Core モデルに適用すれば次のようになる。系の粒子数 $N=500$ とすると、これはアルゴンに対しておよそ $V_f \simeq 10^{-20} \text{ cm}^3$ に相当する。又上にのべた急冷・急圧縮操作は冷却速度に直すとおよそ 10^{12} K/sec 程度であるので冷却過程に生成する結晶核の数 n は $\Delta T \simeq 100 \text{ K}$ とし、又粘性係数に対するTurnbullらの公式を用いる事にすれば、

$$\left\{ \begin{array}{ll} T_{ro} = \frac{2}{3} \text{ とすれば,} & n \simeq 10^{-34} \\ T_{ro} = \frac{1}{2} \quad " & n \simeq 10^{-20} \\ T_{ro} = 0 \quad " & n \simeq 10^{-10} \end{array} \right.$$

を得る。従って計算機実験で液体を急冷する上のような方法では結晶核はほとんど生成しない筈である。従って classical nucleation theory が正しいとするならば Soft-Core モデルが安定なガラス状態になり得ても良さそうであるが、これは我々の計算機実験と矛盾した結果を与える。正しくは計算機実験に用いられる周期境界条件が結晶核の生成に及ぼす影響について考慮しなければならないが、直感的に云って粒子数（自由度）が小さい程、系の内部に fluctuation がおこりにくいとかんがえられるから、この影響は fluctuation としておこる結晶核の生成頻度を弱める方向に働くものと考えられる。このような推察が正しいとするならば classical nucleation theory から得られる結晶核生成頻度 J_0 は実際の値よりかなり過小に評価している事になる。

このような観点に基づき classical nucleation theory の改良すべき点としては次のようなものが挙げられるだろう。

- (i) 固-液界面状態を正しくとり入れる（図3参照）。その結果として表面張力 σ は温度の関数となり、温度の低下（過冷）と共に大きくなる事が期待される。²¹⁾
- (ii) 粘性係数 η （又は拡散係数の逆数 D^{-1} ）の温度依存性の表式の改良。Turnbull らは自由体積近似を用いて §4 に記した公式を提唱しているが、この近似には粒子間の相関が考慮されていない。最近の研究によれば融解の分子レベルでの引金をおこすものとしていくつかの連った（相間を持った）分子の協力運動が重要であるとの事である。従って高密度液体の拡散機構にもこの種の相互作用が重要なのかも知れない。
- (iii) その他色々と改良すべき問題点はある。例えば結晶核生成頻度 J_0 は正しくは non-steady state のそれを用いるべきである。しかしこれはむしろ結晶核生成頻度を小さくする方向に影響を与える。

今後特に (i), (ii) についての詳しい研究が待たれるところである。

以上ガラス転移現象の現状・問題点について概括した。やゝ助長らしくなってしまった事をお許し願いたい。最後に紙数の関係上書きつくせなかった点等は以下の文献を御参照下さい。

参 考 文 献

- 非晶質固体 (ガラス) に関する入門書
 - 1. 牧島象二編：液体・非晶体の物性工学 (物性工学講座，オーム社)
 - 2. 和田八三久編：力学物性 (実験物理学講座，共立)
 - 3. D. G. Holloway: The Physical Properties of Glass (The Wykeham Science Series 24, 1973)
 - 4. R. H. Doremus: Glass Science (John Wiley & Sons, 1973)
- Classical Nucleation Theory に関する入門書
 - 5. A. C. Zettlemoyer ed.: Nucleation (Marcel-Dekker)
 - 6. P. Hartman ed.: Crystal Growth-an Introduction (North-Holland, 1973)
 - 7. R. L. Parker: Crystal Growth Mechanism: Energetics, Kinetics, and Transport (Solid State Physics Vol 25, 1970)
 - 8. F. Abraham: Homogeneous Nucleation Theory (Academic Press, 1974)
- 文 献
 - 9. W. Kauzmann: Chem. Rev. 43 (1948), 219
 - 10. J. H. Gibbs and E. A. DiMarzio: J. Chem. Phys. 28 (1958), 373
 - 11. G. Adam and J. H. Gibbs: J. Chem. Phys. 43 (1965), 139
 - 12. P. J. Flory: Principles of Polymer Chemistry, Cornell Univ. Press (1953)
 - 13. D. Turnbull and M. H. Cohen: J. Chem. Phys. 29 (1958), 1049; 31 (1959), 1164; 34 (1961), 120; 52 (1970), 3038
 - 14. D. Turnbull and J. C. Fisher: J. Chem. Phys. 17 (1949), 71
 - 15. S. Sakka and J. D. Mackenzie: J. Non-Crystalline Solids. 6 (1971), 145
 - 16. 関 集三：化学と工業 23 (1970), 498 ; 日本結晶学会誌 14 (1972), 335
 - 17. R. C. Zeller and R. O. Poll: Phys. Rev. 4 (1971), B 2029
横田良助；材料科学 (日本材料学会誌) 11 (1974), 273
 - 18. D. Turnbull: Contemp. Phys. 10 (1969), 473
 - 19. P. W. Anderson, B. I. Halperin and C. M. Varma: Phil. Mag. 25 (1972), 1

20. Y. Hiwatari, H. Matsuda, T. Ogawa, N. Ogita and A. Ueda: Prog. Theor. Phys. 52 (1974), 1105
21. 固・液界面状態に関する入門書として, D. P. Woodruff: The Solid-Liquid Interface (Cambridge Solid State Science Series, 1973)

A 6

不均質系への摂動論の応用

徳島大工 西 岡 一 水

原子間の相互作用ポテンシャルのうちで attractive な部分を摂動とみなし、摂動論を用いて流体の状態方程式を計算する方法が Zwanzig¹⁾, Barker and Henderson^{2,3)} 等によって発展させられているが、最近この方法が不均質流体に対しても応用され、種々の熱力学的量の計算に用いられているので、以下に簡単にまとめてみた。非摂動系としては剛体球の系がとられるが、剛体球の径は実際のポテンシャルの斥力部分の“softness”を摂動とみなしたときに自由エネルギーに対する第一次補正項が零となるように選ばれる。³⁾ このようにして決められた effective rigid sphere の径は温度の関数となるが流体の密度には依存しない。³⁾ effective rigid sphere に attractive ポテンシャルを摂動として加えたとき、摂動論の結果は次式となる。^{2),3)}

$$F - F_0 = \sum_i \langle N_i \rangle U_1^i - \frac{1}{2kT} \sum_{i,j} (\langle N_i N_j \rangle - \langle N_i \rangle \langle N_j \rangle) U_1^i U_1^j + \text{h.o.} \quad (1)$$

但し、 F_0 は非摂動系の自由エネルギー、 U_1^i は原子間距離が R_i のときに attractive potential がとる値、 N_i は原子間距離が R_i と R_{i+1} との間にある原子対の数を表し、平均は非摂動系に関して計算されるものとする。高温では系の性質は主として斥力によって決定されると考えられることから、補正項は $1/T$ の巾級数に展開されている。

Toxvaerd⁴⁾ は (1) 式を以下のように拡張し、液体の表面張力の計算に応用した。液体と気体との界面では密度は連続的に変化しているので、不均一性を考慮に入れるために界面の領域をも含めて系を界面に平行な薄い層に分割して考える。層の厚さを effective rigid sphere の半径の程度とすると、attractive ポテンシャルはそれにくらべて long range であり、従って界面領域ではある層の擬熱力学量はその層のみならず隣接する層